

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

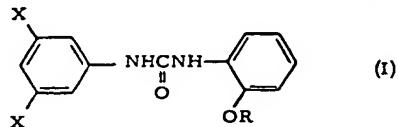
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0098152
JUL 1980

63225 C/36 C03 HOKK 16.01.79
HOKKO CHEM IND KK *J5 5098-152
16.01.79-JA-002267 (25.07.80) A01n-47/30 C07c-127/19
Fungicidal phenylurea derivs. - useful in control of rice blast,
helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber

Phenylurea derivatives of formula (I) are new:



(where X is halogen; R is H, lower alkyl, lower alkanoyl or lower alkylcarbamoyl).

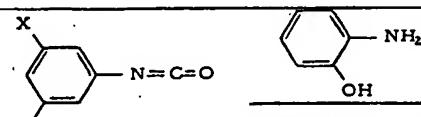
USE/ADVANTAGES

(I) have fungicidal effect, and are particularly effective in the control of blast of rice, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber.

PREPARATION

C(10-A13D, 12-A2). 2

47



The prod. can be alkylated or acylated.

EXAMPLE

18.8 g of 2-aminophenol, 100 mg NEt₃ and 100 ml of acetone are placed in a flask, and a soln. of 11.0 g of 3,4-dichlorophenylisocyanate in 30 ml of acetone is dropwise added. The soln. is stirred for 2 hours. Removal of acetone gives 29.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-urea, m. pt. 185.0-185.5°C.

29.7 g of this cpd., 12.6 g of Me₂SO₄, 13.8 g K₂CO₃ and 150 ml of acetone are placed in a flask, and the mixt. is refluxed for 4 hours. Work-up gives 30.5 of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-methoxyphenyl)-urea, m. pt. 184.0-185.0°C.

60 parts of (I), 23 parts MEK and 17 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether are mixed to give an emulsion containing 60% active component.(4ppW108). J55098152

1

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-98152

⑫ Int. Cl.³
C 07 C 127/19
A 01 N 47/30

識別記号

厅内整理番号
6794-4H
7142-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑭ フエニル尿素誘導体

⑮ 特 願 昭54-2267
⑯ 出 願 昭54(1979)1月16日
⑰ 発明者 高橋健爾
伊勢原市下落合499-23
⑱ 発明者 大山廣志

茅ヶ崎市提348番地B-22-19
和田拓雄
秦野市下大槻410番地下大槻団
地1-10-304
⑲ 出願人 北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

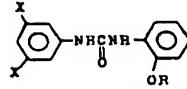
明細書

1. 発明の名称

フエニル尿素誘導体

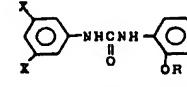
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表
わされるフエニル尿素誘導体

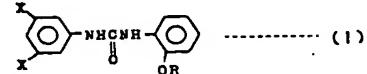
2) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表
わされるフエニル尿素誘導体を有効成分として
含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規で有用なフエニル尿素誘導体に関するものであり詳しくは一般式(1)。



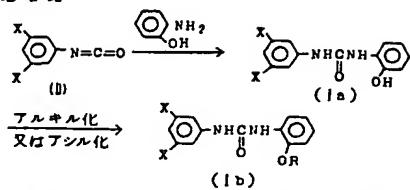
(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わされる
フエニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を
有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤に関するものである。

本発明者は農園芸用作物の病害防除に有用な
薬剤を開發するべく多種の化合物を探索した。その結果前記一般式(1)で表わされるフエニル尿素
誘導体が極めて高い防除活性を示し農園芸用殺菌
剤として特に稻のいもち病、ごま葉枯病、キヌウ
リのべと病等に優れた防除効果を示すされた薬
剤であることを見い出した。

前記一般式(1)の化合物は次の反応経路により

製造することができる。

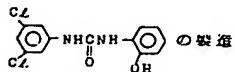
反応経路



(上記式中 X, R は一般式(I)と同じ意味を有する)

次に本発明化合物を製造する方法を例示する。

実施例 1

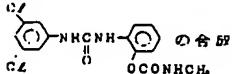


300ml フラスコに 2-アミノフェノール 18.8g, トリエチルアミン 100mg, アセトン 100ml を入れ水冷下搅拌しながら 3,4-ジクロルフェニルイソシアネート 110g をアセトン 30ml に浴解し滴下した。滴下後 2 時間搅拌を続けた。反応終了後、アセトンを減圧にて留去すると過記化合物が 29.5g 淡茶色結晶として得られた。ジオキサン-アセ

- 3 -

ル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロロホルム 150ml を入れ、アセチルクロライド 7.8g をクロロホルム 30ml に浴解し搅拌しながら氷水冷下滴下した。滴下後 1 時間搅拌を続けた。反応終了後水を加え不溶層を分取した。不溶層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0°C を示した。

実施例 4



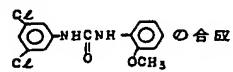
300ml フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g, テトラヒドロフラン 150ml, メチルイソシアネート 6.3g, トリエチルアミン 100mg を入れ室温で 2 時間搅拌した。減圧にて溶媒を留去する過記化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

- 5 -

特開 昭55-98152(2)

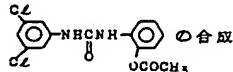
トン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 185.0~185.5°C を示した。

実施例 2



300ml フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とジメチル硫酸 12.6g と無水硫酸カリウム 13.8g とアセトン 150ml を入れ 4 時間搅拌した。反応終了後、水とベンゼンを加え不溶層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0°C を示した。

実施例 3



300ml フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とメチルイソシアネート 6.3g, トリエチルアミン 100mg を入れ室温で 2 時間搅拌した。減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

- 4 -

アセトン-テトラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 180.0~182.0°C を示した。

前記一般式(I)の代表化合物を例示すると第 1 説のとおりであるが本願発明はこれらに該属されるものではない。

第 1 表

化合物 番号	化 学 構 造 式	物性 融点(°C)
1		185.0~185.5
2		184.0~185.0
3		182.0~184.0
4		180.0~182.0

- 490 -

- 6 -

化合物番号は以下の実施例および試験例において参照される。

本発明化合物を農園薬用殺菌剤として使用する場合は粉剤（カレ型あるいはフローティスト型粉剤を含む）、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他一般に行なわれる形態の剤として使用することができる。本発明に使用される組体、または組体のいずれでもよく、また特定の組体に固定されるものではない。固体組体としては例えば植物の粘土類、カオリン、クレーけいそう土、タルク、シリカ類等が挙げられ、液体組体としては本発明に係る有効成分化合物に対して希釈となるものおよび非溶媒であつても補助剤により有効成分化合物を分散または溶解しうるものならは使用し得る。例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、ケロシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド類が挙げられる。これに适当な界面活性剤、その他の補助剤例えば緩衝剤、防腐剤等を混合し、水溶性あるいは乳剤として使用できる。また本発明化合物は省力

- 7 -

7.0%を含有する水和剤を得る。

実施例8 (粒剤)

化合物番号4の化合物5部、ラウリルスルフェート1.5部、リグニンスルホン酸カルシウム1.5部、ペントナイト2.5部および白土6.7部にクレート1.5部を加えて混練後で混練した後造粒し乾燥乾燥後で乾燥すると5%粒剤を得る。

次に本発明に係る農園薬用殺菌剤の防除効果を試験例により具体的に説明する。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

苗室内で直徑9cmの紫焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期苗に実施例3に準じて調製した乳剤の所定濃度液をペルジャーダスターを用いて均一に散布した。散布1日後にいもち病的胞子懸滴液を噴霧接種した。接種後一夜恒温条件(温度9.5~10.0°C、湿度24~25°C)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し防除効を下記式により算出した。

$$\text{防除率(%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

- 9 -

特開 昭55-98152(3)

化および防除効果を確実にするためにその他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物成長調節剤等と混合して使用することができる。

次に本発明化合物を使用する若干の実施例を示すが、主要化合物および添加物は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例5 (粉剤)

化合物番号1の化合物2部およびクレー9.8部を均一に混合粉砕すれば有効成分2%を含有する粉剤を得る。

実施例6 (乳剤)

化合物番号2の化合物6.0部、メチルエチルケトン2.3部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.7部を混合して溶解すれば有効成分6.0%を含有する乳剤を得る。

実施例7 (水和剤)

化合物番号3の化合物7.0部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土2.3部を均一に混合して均一組成の微粉末状の有効成分

- 8 -

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例2 水稻こまはがれ病防除効果試験

苗室内で直徑9cmの紫焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第4本葉期苗に実施例2に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした液を散布し、散布1日後に水稻こまはがれ病の分生胞子懸滴液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除効を算出した。

$$\text{防除率(%)} = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例3 トマトの疫病防除効果試験

苗室内において直徑9cmの紫焼鉢で土耕栽培したトマト幼苗(品種:世界一、第二本葉期苗)に実施例4に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした液を加压噴霧器により散布した。散布1日後に馬鈴薯塊茎上に形成させたトマト疫

- 10 -

病菌の孢子のうを水で稀釈して懸滴させ、トマト苗に点滴接種した。発種後20℃の温室内（温度9.5～9.8℃）に保ち、3日後に調査して次式により防除価を算出した。

$$\text{防除価(%)} = \left(1 - \frac{\text{発病率}}{\text{接種率}} \right) \times 100$$

その結果は第2表のとおりである。

試験例4 キュウリベと病防除効果試験

温室内で直徑9cmの素焼鉢で土耕栽培したキュウリ（品種：柏枝半白の第2本葉期苗）に実施例4に準じて調製した水和剤を水で稀釈して所定の濃度にした液を加圧噴霧器により散布し散布1日後にベと病菌分生孢子のう懸滴液を噴霧接種した。発種7日後に第1葉の病斑面積歩合(%)を調査し、無散布区との対比で防除価(%)を算出した。試験は1区3盆で行ない平均防除価を試験例1のようにして算出した。その結果は第2表のとおりである。

-11-

トリルを含有する市販の殺菌剤である。

試験例5 各種植物病原に対する抗菌性試験

薬剤をアセトンに溶解し、その1%と60℃前後に冷した培地（糸状菌：PDA培地pH 5.8；細菌：奨研培地pH 7.0）20mlを直徑9cmのシャーレ内で混和し、所定濃度の薬剤含有寒天平板を調整する。一夜上槽をはずしてアセトンをとはしたのち、予め附面培地で培養（糸状菌24℃、細菌28℃2日間）した供試菌の孢子懸滴液を白金耳で薬剤含有培地上に噴霧する。糸状菌は24℃、細菌は28℃で48時間培養後に各菌の生育情況を次記基準で調査した。その結果は第3表のとおりである。

調査基準（菌の生育基準）

- ： 菌の生育が全く認められないもの
- +： 菌液塗抹部に菌のコロニー形成が認められるにすぎず、しかもその生育は著しく抑制されているもの
- ++： 菌液塗抹部に多くのコロニー形成が認められるが塗抹部全面を覆うにいたらすその生育に

-13-

特開 昭55-98152(4)

第2表

試験例 番号	供試化合物 番号	供試化合物 番号	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	察 考
1	1	200	100	なし	
+	2	-	-	70	+
+	3	-	-	80	+
+	4	-	-	70	+
+	IBP	-	-	85	+
2	1	500	89	+	
+	3	-	-	87	+
+	トリアジン	-	-	90	+
3	1	-	-	90	+
+	TPN	-	-	85	+
4	1	-	-	100	+
+	2	-	-	100	+
+	TPN	-	-	98	+

なお表中 IBP は 0.0 - ジイソプロピル S - ベンジルホスホロオレートをトリアジンは 2,4 - ジクロロ - 6 - (0 - クロロアニリノ) - 1,3,5 - トリアジンを、 TPN はテトラクロロイソフタロニ

-12-

著しく抑制されているもの

+: 菌液塗抹部は菌全面に菌の生育が認められるがその生育程度は劣るもの

++: 菌液塗抹部全面に菌の生育が認められしかも正常な生育をしているもの

++: 菌の生育は旺盛であり菌液塗抹部からみだしへ未塗抹部に進展しているもの

第3表

供試化 合物番 号	薬剤濃 度(ppm)	糸状菌										細菌									
		キ ュ ウ リ づ る わ れ 病 菌	ト マ ト け か び 病 菌	イ ネ バ か な え 病 菌	ブ ド ウ カ な え 病 菌	ナ シ バ れ 病 菌	イ ネ い え 病 菌	イ ネ い え 病 菌	イ ネ い え 病 菌	サ イ カ ス 病 菌	ナ イ カ ス 病 菌	イ ネ 白 葉 枯 病 菌									
1	50	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
薬剤無 添加	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

特許出願人 北興化学工業株式会社

-14-